

(The Partial English translation of Japanese Laid-open Patent Publication No. 7-300529)

(19) Japanese Patent Office (JP)

(11) Laid-open patent publication No. 7-300529

(43) Laid-open publication date: November 14, 1995

(54) Title of the Invention: A POLYSILANE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(21) Japanese Patent Application No. 06-335885

(22) Filing date: December 22, 1994

(31) Priority number: 6-67978

(32) Priority date: March 11, 1994

(33) Priority country: JP

(72) Inventors: HAMADA YOSHITAKA, et al

(71) Applicant: SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.

*(page 2, left column, lines 2 to right column, lines 10)*

[Claim 1] A polysilane represented by the following general formula (1):

[formula 1]



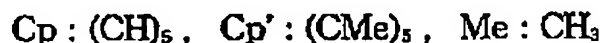
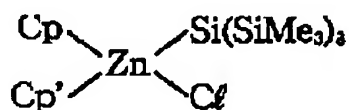
wherein X is a halogen atom, alkyl group, fluoroalkyl group, alkoxy group, substituted or nonsubstituted amino group, acyl group or aldehyde group, Y is a hydrogen atom, halogen atom, alkyl group, fluoroalkyl group, substituted or nonsubstituted amino group, acyl group or aldehyde group, otherwise X and Y form a divalent alkylene group or heteroalkylene group together, with the proviso that when Y is a hydrogen atom, X is neither an alkyl group nor a fluoroalkyl group, m is an integer of 1 to 5, k is an integer of 0 to 4, k + m = 1 to 5, and n is an integer of 3 or more.

(page 3, right column, lines 49 to page 5, light column, lines 3)

[0020] [Example 1] When 2.626 g (17.35 mmol) of p-(N,N-dimethylanilino)silane was reacted in THF in a sealed tube in the presence of 3 mg of a zirconocene catalyst represented by the following formula at 105°C for 72 hours, a polymer having an  $M_w$  of 1,330 and an  $M_n$  of 1,260 was obtained at a yield of 94.3 %.

[0021]

[formula 6]



[0022] It was confirmed by the IR spectrum shown in Fig. 1 that this polymer had basic structures such as an aromatic tertiary amine, para-substituted phenyl and Si-H and that it was a polysilane represented by the following formula.

IR spectrum:

2973 C-H

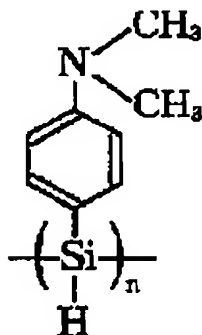
2078 Si-H

1593, 1508 p-substituted aromatic C-C

1352 aromatic tertiary amine C-N

[0023]

[formula 7]



[0024] [Example 2] When 2.022 g (14.62 mmol) of p-anisylsilane

was reacted in THF in a sealed tube in the presence of 2 mg of the zirconocene catalyst at 105°C for 72 hours in accordance with Example 1, a polysilane having an  $M_w$  of 950 and an  $M_n$  of 890 represented by the following formula was obtained at a yield of 87.3 %.

IR spectrum:

3059 aromatic C-H

2956, 2835 C-H

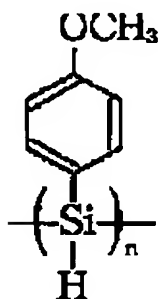
2104 Si-H

1591, 1498 p-substituted aromatic C-C

1030 C-O-C

[0025]

[formula 8]



[0026] [Example 3] When 1.225 g (7.74 mmol) of  $\beta$ -silylnaphthalene was reacted in THF in a sealed tube in the presence of 4 mg of the zirconocene catalyst at 105°C for 72 hours in accordance with Example 1, a polysilane having an  $M_w$  of 1,170 and an  $M_n$  of 1,140 represented by the following formula was obtained at a yield of 90.8 %.

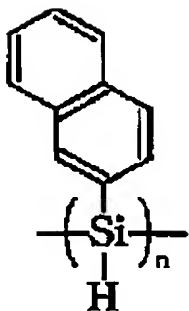
IR spectrum:

2080 Si-H

850, 814, 740  $\beta$ -substituted naphthalene C-H

[0027]

[formula 9]



[0028] [Example 4] When 4.595 g (36.4 mmol) of p-fluorophenylsilane was reacted in a mixed solvent of THF and xylene in a weight ratio of 1:1 in a sealed tube in the presence of 3 mg of the zirconocene catalyst at 105°C for 72 hours in accordance with Example 1, a polysilane having an  $M_w$  of 940 and an  $M_n$  of 900 represented by the following formula was obtained at a yield of 88.46 %.

IR spectrum:

2960, 2974 C-H

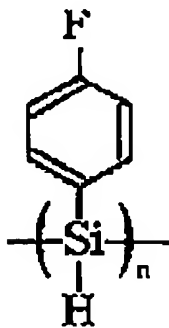
2127 Si-H

1588, 1496 p-substituted aromatic C-C

1235 aromatic C-F

[0029]

[formula 10]

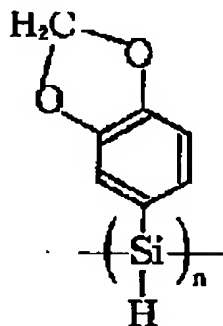


[0030] [Example 5] When 3.789 g (24.9 mmol) of 3,4-methylenedioxyphenylsilane was reacted in a mixed solvent of THF and xylene in a weight ratio of 1:1 in a sealed tube in the presence of 4 mg of the zirconocene catalyst at 105°C for 72 hours in accordance with Example 1, a polysilane having an

M<sub>w</sub> of 840 and an M<sub>n</sub> of 810 represented by the following formula was obtained at a yield of 72 %.

[0031]

[formula 11]



IR spectrum:

2963, 2900 C-H

2157 Si-H

1502, 1480 substituted aromatic C-C

1262, 1235 C-O-C

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-300529

(43) 公開日 平成7年(1995)11月14日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 8 G 77/60

識別記号

NUM

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-335885

(22) 出願日 平成6年(1994)12月22日

(31) 優先権主張番号 特願平6-67978

(32) 優先日 平6(1994)3月11日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 濱田 吉隆

神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号

信越化学工業株式会社コーポレートリサーチセンター内

(72) 発明者 荒又 幹夫

神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号

信越化学工業株式会社コーポレートリサーチセンター内

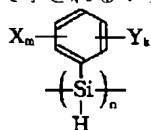
(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリシラン及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 下記一般式(1)で示されるポリシラン。 \*



... (1)

\* 【化1】

(式中Xは、ハロゲン原子、アルキル基、フロロアルキル基、アルコキシ基、置換もしくは非置換のアミノ基、アシル基又はアルデヒド基を示し、また、Yは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、フロロアルキル基、置換もしくは非置換のアミノ基、アシル基又はアルデヒド基を示す。又は、XとYとは合わせて2価のアルキレン基又はヘテロアルキレン基を形成する。但し、Yが水素

原子のときはXはアルキル基及びフロロアルキル基ではない。mは1~5、kは0~4の整数を示し、k+m=1~5であり、nは3以上の整数を示す。)

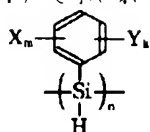
【効果】 本発明のポリシランは、ドーピングにより高導電性を示し、光電変換材料、導電性材料等として好適に用いられる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で示されるポリシラン \*

\* シ、

【化 1】

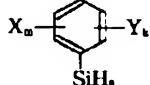


(式中 X は、ハロゲン原子、アルキル基、フロロアルキル基、アルコキシ基、置換もしくは非置換のアミノ基、アシル基又はアルデヒド基を示し、また、Y は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、フロロアルキル基、置換もしくは非置換のアミノ基、アシル基又はアルデヒド基を示す。又は、X と Y とは合わせて 2 価のアルキレン基又はヘテロアルキレン基を形成する。但し、Y が水素※

※ 原子のときは X はアルキル基及びフロロアルキル基ではない。m は 1 ~ 5、k は 0 ~ 4 の整数を示し、k + m 1 ~ 5 であり、n は 3 以上の整数を示す。)

【請求項 2】 下記一般式 (2) で示されるトリヒドロシランを脱水素縮合することを特徴とする請求項 1 記載のポリシランの製造方法。

【化 2】



(但し、式中 X 及び Y 並びに m 及び k は上記と同様の意味を示す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光電変換材料、導電性材料、或いはセラミック前駆体等として有用な新規ポリシラン及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、ポリシランの合成にはウルツ反応がよく用いられているが、反応条件が厳しいために官能基含有のポリシランを得るには多くの困難があった。また、早瀬ら ( (a) R. Horiguchi, Y. Onishi, S. Hayase, *Macromolecules*, (1992), 25, 3825. (b) S. Hayase, R. Horiguchi, Y. Onishi, *Macromolecules*, (1989), 22, 2933. (c) C. H. Yuan, R. West, *Macromolecules*, (1993), 26, 2654. )

はトリアルキルシリル保護基を用い、アルコール、あるいはフェノール官能性のポリシランを報告しているが、保護基の種類や反応条件を工夫する必要があり、また保護基の脱離にも繊細な反応条件の調節が必要であり、これらの合成は簡単ではない。更に、関ら (T. Seki, T. Tamaki, K. Ueno, *Macromolecules*, (1992), 25, 3825. ) は、ポリシランを合成した後、アンモニウム官能基の導入を報告しているが、ポリマーに対して 2 段階に及ぶ変性を行うことは、安定性及び反応率の点で問題があり、これらの化合物を高収率、高純度で得ることが困難であった。

【0003】 一方、脱水素縮合法によるポリシランの合

成は、従来では重合度の向上が問題であるとされており、研究の主眼はもっぱら触媒の活性を上げ、高重合物を得ることに向けられ、置換基導入への応用はメチル基やトリフロロメチル基などの官能性の低いもの (J. P. Banovetz, H. Suzuki, R. M. W. Aymouth, *Organometallics*, (1993), 12, 4700. ) についての研究例しか報告されていなかった。

【0004】 【課題を解決するための手段及び作用】 本発明者は、光変換材料、導電性材料として有用なポリシランにつき鋭意検討を行った結果、下記一般式 (2) で示される官能基置換フェニルトリヒドロシランを脱水素縮合反応させることにより、下記一般式 (1) で示される官能基置換フェニル基と側鎖水素基とを有するポリシランが比較的温和な条件で得られることを見い出すと共に、この式 (1) のポリシランがヨウ素等の酸化性物質のドーピングにより高い導電性を示し、光変換材料、導電性材料として有用であり、更にセラミック前駆体としても有用であることを知見し、本発明をなすに至った。

## 【0005】

【化 3】

$$\begin{array}{ccc} \text{X}_m \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{Y}_k \text{---} \text{SiH}_3 & \xrightarrow[\text{-H}_2]{\text{脱水素縮合}} & \text{X}_m \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{Y}_k \text{---} (\text{SiH})_n \end{array} \quad \begin{array}{l} (2) \\ (1) \end{array}$$

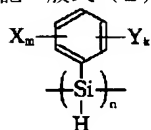
(式中 X は、ハロゲン原子、アルキル基、フロロアルキル基、アルコキシ基、置換もしくは非置換のアミノ基、アシル基又はアルデヒド基を示し、また、Y は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、フロロアルキル基、置換もしくは非置換のアミノ基、アシル基又はアルデヒド基を示す。又は、X と Y とは合わせて 2 価のアルキレン基又はヘテロアルキレン基を形成する。但し、Y が水素※

※ 原子のときは X はアルキル基及びフロロアルキル基ではない。m は 1 ~ 5、k は 0 ~ 4 の整数を示し、k + m 1 ~ 5 であり、n は 3 以上の整数を示す。)

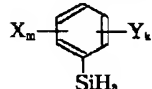
3

換もしくは非置換のアミノ基、アシル基又はアルデヒド基を示す。又は、XとYとは合わせて2価のアルキレン基又はヘテロアルキレン基を形成する。但し、Yが水素原子のときはXはアルキル基及びフロロアルキル基ではない。mは1～5、kは0～4の整数を示し、k+m=1～5であり、nは3以上の整数を示す。）

【0006】従って、本発明は、上記一般式(1)で示されるポリシラン、及び、上記一般式(2)のトリヒド\*



【0009】ここで、Xは、Cl、Br等のハロゲン原子、メチル基、エチル基等の好ましくは炭素数1～20、特に1～6のアルキル基、トリフロロプロピル基等のC<sub>3</sub>F<sub>6.9</sub> (mは好ましくは1～20、特に1～3)で示されるフロロアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等の好ましくは炭素数1～20、特に1～6のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアミノ基、アシル基、又はアルデヒド基を示す。また、Yは、水素原子、上記と同様のハロゲン原子、アルキル基、フロロアルキル基、置換もしくは非置換のアミノ基、アシル基、又はアルデヒド基を示す。この場合、Yが水素原子であるときはXはアルキル基及びフロロアルキル基となることはない。なお、置換アミノ基としては、アミノ基の水素原子の1個又は2個が炭素数1～20、特に1～4のアルキル基で置換されたアルキルアミノ基などが挙げられる。又は、XとYとは合わせて2価のアルキレン基又はヘテロアルキレン基を形成し、例えばフェニル基等の芳香環や複素\*



(但し、X、Y、m、kは上記と同様の意味を示す。)

【0014】ここで、式(2)のトリヒドロシランとしては、例えば、p-ジメチルアミノフェニルシラン、β-シリルナフタレン、p-アニルシラン、3,4-メチレンジオキシフェニルシランなどが挙げられる。

【0015】上記トリヒドロシランの脱水素縮合反応は、脱水素縮合反应用触媒を用い、室温又は加熱条件下で行うことができる。触媒としては、一般の脱水素縮合反応に用いられるいかなる触媒も用いることもできるが、特にジルコノセン又はチタノセン系触媒が好ましい。触媒の使用量は、通常触媒量であり、シランに対して0.001～20重量%、特に0.01～1重量%とすることが好ましい。

【0016】この反応には溶媒は必須ではないが、ヒドロシラン類と反応するおそれのない非プロトン性の溶媒、例えばテトラヒドロフラン(THF)、トルエン、

4

\* ロシランを脱水素縮合することを特徴とする上記一般式(1)のポリシランの製造方法を提供する。

【0007】以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明のポリシランは下記一般式(1)で示されるものである。

【0008】

【化4】

... (1)

※環を形成する。従って上記X-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-Yは例えばナフチル基等の多核芳香環や複素環類を包含する。また、mは1～5、kは0～4の整数を示し、k+m=1～5である。

【0010】また、式(1)において、nは3以上、好ましくは6以上、より好ましくは10以上の整数であり、その上限は特に制限はないが、通常溶媒に可溶である範囲で大きいことが好ましい。

【0011】上記式(1)のポリシランの重量平均分子量は400以上、特に600以上であることが、成膜性の点から好ましい。

【0012】式(1)のポリシランは、下記一般式(2)で示されるトリヒドロシランを脱水素縮合することによって得ることができる。

【0013】

【化5】

... (2)

ヘキサン等を用いることが好ましい。反応温度は0℃～200℃、特に室温～110℃が好ましく、反応時間は通常3～240時間、特に12～70時間である。

【0017】本発明の式(1)のポリシランは、セラミック前駆体として使用されるほか、ヨウ素、塩化第二鉄等の酸化性物質でドーピングすることにより10<sup>-2</sup>～10<sup>-5</sup> S/cm程度の高導電性を示すので、光電変換材料、導電性材料として好適に用いられる。

【0018】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0019】なお、以下のポリマーの平均分子量はGPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量を示す。

【0020】〔実施例1〕p-(N,N-ジメチルアミノ)シラン2.626g(17.35mmol)をT

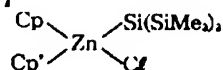


5

THF中、下式に示すジルコノセン触媒3mgの存在下、封管中で105℃、72時間反応させたところ、収率94.3%で $M_n = 1330$ 、 $M_w = 1260$ の重合物が得られた。

【0021】

【化6】



$\text{Cp} : (\text{CH}_3)_5$ ,  $\text{Cp}' : (\text{CMe})_5$ ,  $\text{Me} : \text{CH}_3$

【0022】このポリマーは芳香族第3アミン、パラ置換フェニル及びSi-H等の基本構造を保持していることが図1に示すIRスペクトルにより確かめられ、下記式のポリシランであることが確認された。

IRスペクトル:

2973 C-H

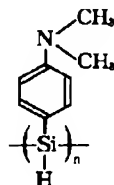
2078 Si-H

1593, 1508 p-置換芳香族C-C

1352 芳香族第3アミンC-N

【0023】

【化7】



【0024】〔実施例2〕実施例1に準じて、p-アニシルシラン2.022g(14.62mmol)をTHF中、ジルコノセン触媒2mgの存在下、封管中で105℃、72時間反応させたところ、収率87.3%で $M_n = 950$ 、 $M_w = 890$ の下記式で示されるポリシランが得られた。

IRスペクトル:

3059 芳香族C-H

2956, 2835 C-H

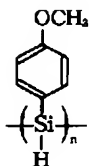
2104 Si-H

1591, 1498 p-置換芳香族C-C

1030 C-O-C

【0025】

【化8】



【0026】〔実施例3〕実施例1に準じて、β-シリルナフタレン1.225g(7.74mmol)をTHF中、ジルコノセン触媒4mgの存在下、封管中で105℃、72時間反応させたところ、収率90.8%で $M_n = 1170$ 、 $M_w = 1140$ の下記式で示されるポリシランが得られた。

5℃、72時間反応させたところ、収率90.8%で $M_n = 1170$ 、 $M_w = 1140$ の下記式で示されるポリシランが得られた。

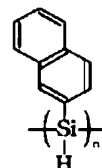
IRスペクトル:

2080 Si-H

850, 814, 740 β-置換ナフタレンC-H

【0027】

【化9】



【0028】〔実施例4〕実施例1に準じて、p-フロロフェニルシラン4.595g(36.4mmol)をTHF/キシレンの1:1の混合溶媒中、ジルコノセン触媒3mgの存在下、封管中で105℃、72時間反応させたところ、収率88.46%で $M_n = 940$ 、 $M_w = 900$ の下記式で示されるポリシランが得られた。

IRスペクトル:

2960, 2874 C-H

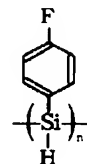
2127 Si-H

1588, 1496 p-置換芳香族C-C

1235 芳香族C-F

【0029】

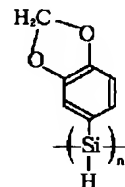
【化10】



【0030】〔実施例5〕実施例1に準じて、3,4-メチレンジオキシフェニルシラン3.789g(24.9mmol)をTHF/キシレンの1:1の混合溶媒中、ジルコノセン触媒4mgの存在下、封管中で105℃、72時間反応させたところ、収率72%で $M_n = 840$ 、 $M_w = 810$ の下記式で示されるポリシランが得られた。

【0031】

【化11】



IRスペクトル:

2963, 2900 C-H

2157 Si-H

1502, 1480 置換芳香族C-C

1262, 1235 C-O-C

【0032】〔参考例1〕実施例1のポリ(p-ジメチルアミノフェニルシラン) ( $M_n = 1170$ ,  $M_w = 1130$ ) のTHF溶液を基盤上にスピンコートし、気相ヨウ素ドーピングを行いながら導電率を測定したところ、 $7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

【0033】〔参考例2〕実施例3のポリ( $\beta$ -ナフチルシラン) ( $M_n = 1170$ ,  $M_w = 1140$ ) のTHF 10  
溶液を基盤上にスピンコートし、気相ヨウ素ドーピングを行いながら導電率を測定したところ、 $4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

\* 【0034】なお、電気伝導度の測定は、スピンコートしたフィルムを気相ドーピングをしながら4端子法にて直流抵抗の測定を行い、安定値を得たところで導電率の算出に用いて行った。

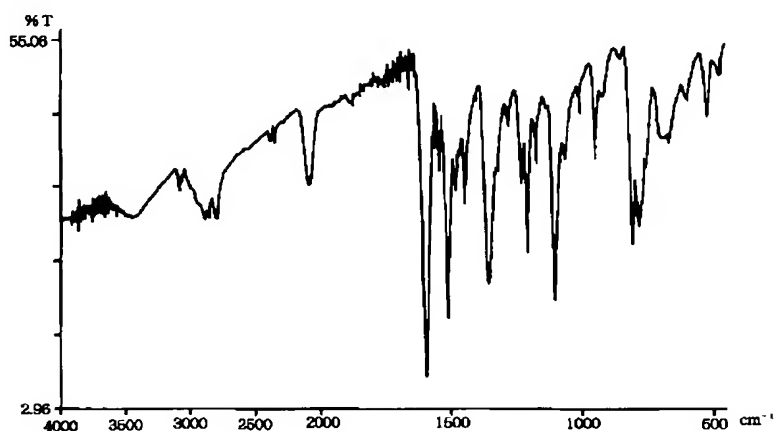
【0035】

【発明の効果】本発明のポリシランは、ドーピングにより高導電性を示し、光電変換材料、導電性材料等として好適に用いられる。また、本発明の製造方法によれば、比較的温和な条件で上記ポリシランを高収率において製造し得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のポリシランの赤外線吸収スペクトルである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 福島 基夫

神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号

信越化学工業株式会社コーポレートリサーチセンター内